

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110200

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
 C08G 81/00  
 C08J 5/22  
 H01M 8/10  
 // C08L 27:12

(21)Application number : 2000-299852

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 29.09.2000

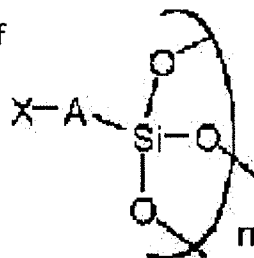
(72)Inventor : NAKANO YOSHIHIKO  
 HAYASE SHUJI

## (54) PROTON-CONDUCTIVE MEMBRANE AND FUEL CELL WITH IT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton-conductive membrane for the electrolyte membrane of a fuel cell which makes it possible to restrain the crossover of methanol while keeping proton conductivity.

SOLUTION: This proton-conductive membrane is the complex of a proton-conductive polymer and a polymer represented by general formula (1) shown below, or the complex of the proton-conductive polymer and the copolymer of the polymer represented by general formula (1) and a metallic oxide represented by general formula  $MxOy$ . In the formula, X is a functional group including nitrogen atom, A is a substituted or unsubstituted bivalent organic group, n is an integer number, M is Ti, Zr, Al, B, Mo, Ru, Ir, Ge or V, x is 1 or 2 and y is 2, 3, 4 or 5.



(1)



(2)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3513097

[Date of registration] 16.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-110200

(P2002-110200A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

| (51) Int. CL <sup>7</sup>    | 識別記号 | F I           | ページ数 (参考)     |
|------------------------------|------|---------------|---------------|
| H 0 1 M 8/02                 |      | H 0 1 M 8/02  | P 4 F 0 7 1   |
| C 0 8 G 81/00                |      | C 0 8 G 81/00 | 4 J 0 3 1     |
| C 0 8 J 5/22                 | CEW  | C 0 8 J 5/22  | CEW 5 H 0 2 6 |
| H 0 1 M 8/10                 |      | H 0 1 M 8/10  |               |
| # C 0 8 L 27:12              |      | C 0 8 L 27:12 |               |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) |      |               |               |

(21) 出願番号 特願2000-299352(P2000-299352)

(22) 出願日 平成12年9月28日 (2000.9.29)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 中野 義彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 早瀬 修二

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

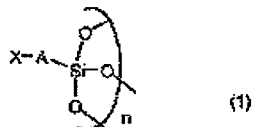
(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性膜およびそれを用いた燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 プロトン伝導性を維持しつつ、メタノールのクロスオーバーを抑制することを可能にする燃料電池の電解質膜用プロトン伝導性膜を提供する。

【解決手段】 プロトン伝導性ポリマーと、下記一般式(1)で表わされる重合体との複合体、あるいは、プロトン伝導性ポリマー、および下記一般式(1)で表わされる重合体と下記一般式(2)で表わされる金属酸化物との共重合体の複合体であることを特徴とする。

【化1】



(上記一般式中、Xは窒素原子を含む官能基であり、A

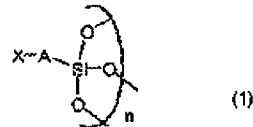
は置換または無置換の2価の有機基であり、nは整数である。Mは、Ti、Zr、Al、B、Mo、W、Ru、Ir、GeまたはVであり、xは1または2、yは2、3、4または5である。）

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池の電解質膜用プロトン伝導性膜であって、プロトン伝導性ポリマーと、下記一般式(1)で表わされる重合体との複合体であることを特徴とするプロトン伝導性膜。

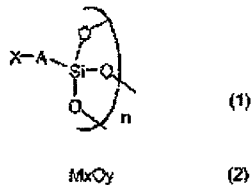
【化1】



(上記一般式(1)中、Xは窒素原子を含む官能基であり、Aは置換または無置換の2価の有機基であり、nは整数である。)

【請求項2】 燃料電池の電解質膜用プロトン伝導性膜であって、プロトン伝導性ポリマー、および下記一般式(1)で表わされる重合体と下記一般式(2)で表わされる金属酸化物との共重合体の複合体であることを特徴とするプロトン伝導性膜。

【化2】



(上記一般式中、Xは窒素原子を含む官能基であり、Aは置換または無置換の2価の有機基であり、nは整数である。Mは、Ti、Zr、Al、B、Mo、W、Ru、Ir、Ge、またはVであり、xは1または2、yは2、3、4または5である。)

【請求項3】 前記プロトン伝導性ポリマーは、スルホン酸基およびカルボキシル基の少なくとも一方と、フッ素樹脂骨格を含むポリマーであることを特徴とする請求項1または2に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項4】 酸でドーピングされていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項5】 電解質膜と、この電解質膜を挟持する燃料極および酸化剤極とを具備する燃料電池において、前記電解質膜は、請求項1ないし4のいずれか1項のプロトン伝導性膜を含むことを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池の電解質膜用のプロトン伝導性膜およびこれを用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のメタノール燃料電池は、液体燃料の供給方法によって液体供給型と気化供給型との2つの

(2)

特開2002-110200

2

タイプに分類される。これらのうち気化供給型の燃料電池は、電極反応が気体燃料との間で行なわれるために、高活性で高い性能が得られる反面、システムが極めて複雑になって小型化が困難である。

【0003】一方の液体供給型の燃料電池の場合には、気化供給型に比べシステムは比較的簡単ではあるが、電極反応が液体燃料との間で行なわれることに起因して、低活性で性能が低いという問題がある。燃料供給に毛管力を利用する液体燃料電池も、液体状態で燃料極に燃料が供給される液体供給型であるので、ポンプ等を必要とせず小型化には適しているものの電極反応は低活性で性能が低い。

【0004】上述したような問題に加えて、燃料電池における最も大きな問題は、パーフルオロスルホン酸(商品名:Nafion DuPont社製)などのプロトン伝導性固体高分子膜等を電解質として用いた場合に、メタノール等の液体有機燃料が電解質膜を酸化剤側に透過してしまうクロスオーバーが生じることである。この現象が生じた場合には、供給された液体燃料と酸化剤とが直接反応してしまっ、エネルギーを電力として出力することができない。したがって、安定した出力を得ることができないという決定的な問題が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の燃料電池においては、プロトン伝導性固体高分子膜がメタノールのクロスオーバーを十分に抑制することができなかったため、安定した出力を供給することができなかった。

【0006】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、プロトン伝導性を維持しつつ、メタノールのクロスオーバーを抑制することを可能にするプロトン伝導性膜を提供することを目的とする。

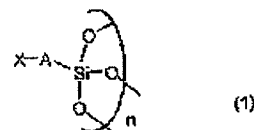
【0007】また本発明は、安定した出力を供給できる燃料電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、燃料電池の電解質膜用プロトン伝導性膜であって、プロトン伝導性ポリマーと、下記一般式(1)で表わされる重合体との複合体であることを特徴とするプロトン伝導性膜を提供する。

【0009】

【化3】



【0010】(上記一般式(1)中、Xは窒素原子を含む官能基であり、Aは置換または無置換の2価の有機基であり、nは整数である。)

また本発明は、燃料電池の電解質膜用プロトン伝導性

(3)

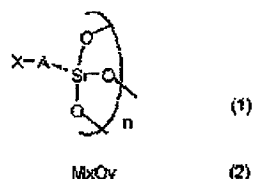
特開2002-110200

3

であって、プロトン伝導性ポリマー、および下記一般式(1)で表わされる重合体と下記一般式(2)で表わされる金属化合物との共重合体の複合体であることを特徴とするプロトン伝導性膜を提供する。

【0011】

【化4】



【0012】(上記一般式中、Xは窒素原子を含む官能基であり、Aは置換または無置換の2価の有機基であり、nは整数である。Mは、Ti、Zr、Al、B、Mo、W、Ru、Ir、Ge、またはVであり、xは1または2、yは2、3、4または5ある。)

本発明のプロトン伝導性膜において、前記プロトン伝導性ポリマーは、スルホン酸基およびカルボキシル基の少なくとも一方と、フッ素樹脂骨格とを含むポリマーであることが好ましい。

【0013】また、本発明のプロトン伝導性膜は、酸でドーピングされていることが好ましい。

【0014】さらに本発明は、電解質膜と、この電解質膜を挟持する燃料極および酸化剤極とを具備する燃料電池において、前記電解質膜は、前述のプロトン伝導性膜を含むことを特徴とする燃料電池を提供する。

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】ナフイオン(Nafion)に代表されるフッ素系樹脂を基本骨格とするプロトン伝導性膜は、優れたイオン導電性を示す。この高いイオン導電性は、含水状態のクラスター・ネットワークを通して発揮されるため、メタノールを使用する燃料電池においては、このメタノールがアノードから水に混合されてクラスター・ネットワークを通過し、カソードに拡散して出力電圧を低下させるという問題があった。こうしたプロトン伝導性膜に対しては、架橋構造等を導入して、膨潤を抑える方法が一般的であるものの、膜全体を架橋させた場合には導電性が大きく低下するという問題があった。

【0017】本発明者らは、プロトン伝導性膜中のクラスター・ネットワークを制御することによって、メタノールの透過の制御が可能となり、プロトン伝導性を維持しつつメタノールのクロスオーバーを抑制できることを見出した。こうしたクラスター・ネットワークを制御する方法として、特定の材料とプロトン伝導性膜とを複合化することにより、プロトン伝導性の高いプロトン伝導性を維持しつつ、水とメタノールとの透過選択性を高めることを見出して、本発明をなすに至ったのである。

【0018】本発明のプロトン伝導性膜において、プロ

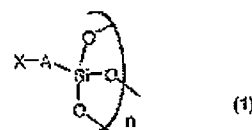
4

トン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリスチレンスルホン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸共重合体、架橋アルキルスルホン酸誘導体、フッ素樹脂骨格とスルホン酸基とを含有するフッ素ポリマー、およびフッ素樹脂骨格とカルボキシル基とを含有するフッ素ポリマーなどを用いることができる。特に、耐久性、膜強度、およびイオン導電性の点から、スルホン酸基およびカルボキシル基の少なくとも一方と、フッ素樹脂骨格とを含むポリマーが最適である。

10 【0019】本発明のプロトン伝導性膜は、こうしたプロトン伝導性ポリマーと、所定の材料との複合体により構成されるものであり、その材料の一つは、下記一般式(1)で表わされる重合体である。

【0020】

【化5】



【0021】上記一般式(1)中、Xは窒素原子を含む官能基であり、置換および無置換のアミノ基または窒素原子を含む複素環を含む置換基である。例えば、NH<sub>2</sub>、ジメチルアミノ基、メチルアミノ基、ジニトロフェニルアミノ基、フェニルアミノ基、ピリジン環、トリアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、ビヘリジン基、ピロール基、および4、5-ジヒドロイミダゾール基などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

30 【0022】また、一般式(1)中、Aは置換または無置換の二価の有機基であり、例えば、エチレン基、トリメチレン基、およびフェニル基などが挙げられるが、これに限定されない。

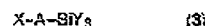
【0023】nは整数であり、加水分解条件、モノマー濃度等に応じて選択することができるが、通常、13~10<sup>3</sup>程度である。

【0024】こうした一般式(1)で表わされる重合体中における窒素原子の孤立電子対と、前述のプロトン伝導性ポリマーのスルホン酸基とが相互反応することにより塩が形成され、本発明のプロトン伝導性膜を構成する複合体が得られる。また、一般式(1)で表わされる重合体は、表面またはプロトン伝導性ポリマー中に形成されている含水クラスター・ネットワーク中に複合化される。

【0025】なお、一般式(1)で表わされる重合体は、下記一般式(3)で表わされるモノマーを加水分解することにより合成することができる。

【0026】

【化6】



(4)

特開2002-110200

5

【0027】上記一般式(3)中、Xは窒素原子を含む官能基であり、置換および無置換のアミノ基または窒素原子を含む複素環を含む置換基である。Aは置換および無置換の二価の有機基である。また、Yは、ハロゲン元素、またはアルコキシ基である。

【0028】具体的には、Xとしては、NH<sub>2</sub>、ジメチルアミノ基、メチルアミノ基、ジニトロフェニルアミノ基、フェニルアミノ基、ビリジン環、トリアゾール基、ピラゾール基、イミダゾール基、ピペリジン基、ピロール基、および4、5-ジヒドロイミダゾール基などが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、Aとしては、エチレン基、トリメチレン基、およびフェニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。Yとしては、F、Cl、Br、またはIが挙げられ、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、およびフェノキシ基などが挙げられる。

【0029】一般式(3)で表わされるモノマーの具体例としては、例えば、3-アミノプロピルトリエタキシラン、4-アミノブチルトリエタキシラン、N、N-ジブチル-3-アミノプロピルトリエタキシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエタキシラン、3-(m-アミノフェノキシ)プロピルトリエタキシラン、m-アミノフェニルトリエタキシラン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエタキシラン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、3-(2,4-ジニトロフェニルアミノ)プロピルトリエタキシラン、N-フェニルアミノプロピルトリエタキシラン、N-(3-トリエタキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、および2-(トリメトキシシリルエチル)ビリジンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0030】こうしたモノマーを用いて、例えば、以下のような手法により、プロトン伝導性ポリマーと一般式(1)で表わされる重合体との複合体を得ることができる。まず、一般式(3)で表わされるモノマーを有機溶媒に溶解して溶液を調製する。ここで、有機溶媒としては、アルコール、THF、およびホルムアミドなどの極性溶媒が好ましく用いられる。次に、含水状態のプロトン伝導性ポリマーからなる膜をこの溶液中に浸漬して、モノマーを含浸させた後、ポリマー膜を室温で乾燥させる。

【0031】ここで用いられるモノマーの溶液の濃度は、10%以下でよく、この程度の濃度で十分に複合化することができる。10%を超える場合には、浸漬時間をコントロールするのが困難になるおそれがある。また、浸漬時間は1時間以内で十分であり、浸漬する際の温度は室温とすることができるが、モノマーの反応性に応じて加熱してもよい。

6

【0032】ポリマー膜の乾燥後、室温で放置しておいても加水分解は進行するが、温水中で膜を処理することによって、膜に含浸したモノマーの加水分解が促進されるので、速やかに一般式(1)で表わされる重合体が形成される。こうして得られる重合体の分子量は、200~数百万程度であることが、膜のメタノール透過を抑える点から好ましい。

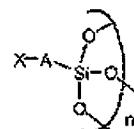
【0033】なお、上述のように複合化したプロトン伝導性膜に、パーフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロ酢酸、リン酸、および硝酸等の有機酸および無機酸をドープすることによって、膜のプロトン伝導性を高めることができる。ドープされる有機酸または無機酸の濃度は、膜を浸透する濃度および時間等に応じて適宜決定することができる。

【0034】本発明のプロトン伝導性膜は、プロトン伝導性ポリマーと特定の共重合体との複合体とすることもできる。以下に、この共重合体について説明する。

【0035】本発明において用いられる共重合体は、下記一般式(1)で表わされる重合体と、下記一般式(2)で表わされる金属酸化物とから得られた共重合体である。

【0036】

【化7】



(1)

MxOy

(2)

【0037】上記一般式中、Xは窒素原子を含む官能基であり、Aは置換または無置換の二価の有機基であり、nは整数である。Mは、Ti、Zr、Al、B、Mo、W、Ru、Ir、Ge、またはVであり、xは1または2、yは2、3、4または5である。

【0038】こうした共重合体は、下記一般式(4)で表わされる金属アルコキシドと、前記一般式(3)で表わされるモノマーとを含有する溶液を調製した後、上述したようにプロトン伝導性膜に含浸させ、加水分解を行うことによって合成することができる。

【0039】

【化8】

M(OR)<sub>m</sub>

(4)

【0040】ここで、mは正の整数であり、Mに応じて決定される。Rは置換または無置換の炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、およびフェニル基等が挙げられる。Mは、Ti、Zr、Al、B、Mo、W、Ru、Ir、Ge、またはVである。

【0041】上述した共重合体は、一般式(4)で表わ

(5)

特開2002-110200

7

される1種の金属アルコキシドと一般式(3)との加水分解生成物である。その分子量は特に限定されないが、すでに説明したような理由から、200~数百万程度であることが好ましい。

【0042】一般式(4)で表わされる金属アルコキシドとしては、例えば、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0043】 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}$  10

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、

$\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ 、

$\text{B}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{VO}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 、

$\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{Ru}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{Ir}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、

こうした金属アルコキシドと、上述した一般式(3)で表わされるモノマーとの加水分解生成物である共重合体中には、前述の一般式(1)で表わされる繰り返し単位を含む重合体も含有される。前述の共重合体の割合は、一般式(1)で表わされる繰り返し単位を含む重合体100重量部に対して、1から500重量部までとすることが好ましい。500重量部を越えると、メタノール透過性を低減する効果が損なわれるおそれがある。なお、金属アルコキシドの金属がSi以外のものの場合には、加水分解反応が非常に速いため、反応抑制剤としてジオール類、β-ジケトン類、β-ケートエステル類を少量加えて、共重合体の生成を制御することが望ましい。

【0044】次に、本発明に用いられるメタノール燃料電池について、図面を参照して説明する。

【0045】図1に、本発明の燃料電池の構成を表わす概略図を示す。図示するように、この燃料電池は、基本的には、スタック本体9、液体燃料12を収容する燃料タンク11、および燃料タンク12から本体9に液体燃料を供給する導管13により構成される。液体燃料は、液体燃料導入部10を介してスタック本体を構成する各単電池に導入される。

【0046】ここで、スタック本体9を構成する各単電池の要部を表わす断面図を、図2に示す。図2に示されるように各単電池においては、電解質板1が燃料極(アノード)2と酸化剤極(カソード)3とにより挟持されており、これら電解質板1、燃料極2および酸化剤極3によって、起電部4が構成されている。燃料極2および酸化剤極3は、燃料や酸化剤ガスを流通させるとともに電子を通ずるよう、導電性の多孔質体で構成されている。

8

【0047】さらに、各単電池には液体燃料を保持する機能を有する燃料浸透部6と、この燃料浸透部6に保持される液体燃料が気化した気体燃料を燃料極2に導くための燃料気化部7とが、燃料極2に隣接して設けられる。燃料浸透部6、燃料気化部7、起電部4からなる単電池をセパレーター5を介して複数積層することによって、電池本体となるスタック型燃料電池9が構成されている。また、セパレーター5の酸化剤極3と対向する面には、酸化剤ガスを流すための酸化剤ガス供給溝8が連続溝として設けられている。

【0048】なお、図1に示したような燃料タンク11から単電池の燃料浸透部6に液体燃料を供給する手段としては、例えばスタック9の少なくとも一つの側面に、この面に沿って燃料タンクと連結した液体燃料導入部10を形成することが考えられる。液体燃料導入部10内に導入された液体燃料は、スタック9の側面から燃料浸透部6に供給され、さらに燃料気化部7で気化されて燃料極2に供給される。この際、毛管現象を示す材料により燃料浸透部を構成することによって、滴器を用いずに毛管力で液体燃料を燃料浸透部6に供給することができる。そのためには、液体燃料導入部10内に導入された液体燃料が、燃料浸透部6の一端に直接接触するような構成であることが必要とされる。また、液体燃料導入部10と本体9との間は、燃料浸透部6が接続している以外は絶縁されていなければならないが、図1では省略している。

【0049】なお、図1のように単電池を積層してスタック9を構成する場合は、セパレーター5、燃料浸透部6、および燃料気化部7は、発生した電子を伝導する集電板としての機能も果たすため、カーボンを含む多孔質体などの導電性材料により形成される。さらに必要に応じて、燃料極2と電解質板1との間、および酸化剤極3と電解質板1との間には、層状、島状、あるいは粒状等の触媒層が形成される場合もある。

【0050】また、燃料極2や酸化剤極3自体を触媒層極とすることもできる。こうした触媒層極は、触媒層単独でもよいが、導電性のペーパーやクロス等の支持体の上に触媒層を形成したような多層構造をもつものとしてもよい。

【0051】上述したように、図2に示した単電池におけるセパレーター5は、酸化剤ガスを流すチャンネルとしての機能を併せ持つものである。このように、セパレーターとチャンネルとの両方の機能を有する部品5(以下、チャンネル兼用セパレーターと称する)を用いることによって、部品点数を削減することができるので、よりいっそう燃料電池の小型化を図ることが可能となる。あるいは、このセパレーター5に代えて通常のチャンネルを用いることもできる。

【0052】なお、燃料貯蔵タンク11から液体燃料導入部10に液体燃料を供給する方法としては、燃料貯蔵

59

(6)

特開2002-110200

9

タンク内に収容された液体燃料を自由落下させて、液体燃料導入部10に導入する方法が挙げられる。この方法は、スタック9の上面より高い位置に燃料貯蔵タンクを設けなければならないという構造上の制約はあるものの、液体燃料導入部10に確実に液体燃料を導入することができる。他の方法としては、液体燃料導入部10の毛管力によって、燃料貯蔵タンク11から液体燃料を引き込む方法が挙げられる。この方法を採用した場合には、燃料貯蔵タンク11と液体燃料導入部10との接続点、すなわち液体燃料導入部10に設けられた燃料入口10

【0053】ただし、毛管力で液体燃料導入部10に導入された液体燃料を、引き続き円滑に毛管力で燃料浸透部6に供給するためには、液体燃料導入部10の毛管力より燃料浸透部6への毛管力のほうが大きくなるように設定することが望まれる。なお、液体燃料導入部10の数は、スタック9の側面に沿って1つに限定されるものではなく、スタックの他方の側面にも液体燃料導入部10を形成することが可能である。

【0054】また、上述したような燃料貯蔵タンク11は、電池本体9から着脱可能とすることができる。これによって、燃料貯蔵タンクを交換することで、電池の作動を継続して長時間行なうことが可能となる。また、燃料貯蔵タンク11から液体燃料導入部10への液体燃料の供給は、上述したような自然落下や、タンク内の内圧等で液体燃料を押し出すような構成、あるいは、液体燃料導入部10の毛管力によって燃料を引き出すような構成とすることもできる。

【0055】上述したような手法によって、液体燃料導入部10内に導入された液体燃料は、燃料浸透部6に供給される。燃料浸透部6の形態は、液体燃料をその内部に保持し、気化した燃料のみを燃料気化部7を通して燃料極2に供給するような機能を有していれば特に限定されるものではない。例えば、液体燃料の通路を有して、その燃料気化部7との界面に気液分離膜を具備するものとしてすることができる。さらに、毛管力により燃料浸透部6に液体燃料を供給する場合には、燃料浸透部6の形態は、液体燃料を毛管力で浸透し得るものであれば特に限定されるものではなく、粒子やフィラーからなる多孔質体や、抄紙法で製造した不織布、繊維を織った織布等のほか、ガラスやプラスチック等の板との間に形成された狭い隙間等も用いることができる。

【0056】ここで、燃料浸透部6として多孔質体を用いた場合について説明する。液体燃料を燃料浸透部6側に引き込むための毛管力としては、まず燃料浸透部6を構成する多孔質体自体の毛管力が挙げられる。このような毛管力を利用する場合、多孔質体である燃料浸透部6

10

の孔を連結させた、いわゆる連続孔とし、その孔径を制御するとともに、液体燃料導入部10側の燃料浸透部6側面から少なくとも他の一面まで連続した連続孔とすることによって、液体燃料を横方向で円滑に毛管力で供給することが可能となる。

【0057】燃料浸透部6として用いられる多孔質体の孔径等は、液体燃料導入部10の液体燃料を引き込むことができるものであればよく、特に限定されるものではないが、液体燃料導入部10の毛管力を考慮したうえで、0.01~150 $\mu$ m程度とすることが好ましい。また、多孔質体における孔の連続性の指標となる孔の体積は、20~90%程度とすることが好ましい。孔径が0.01 $\mu$ mより小さい場合には燃料浸透部6の製造が困難となり、一方、150 $\mu$ mを越えると毛管力が低下するおそれがある。また、孔の体積が20%未満となると連続孔の数が減少して閉鎖された孔が増えるため、十分な毛管力を得ることが困難になる。その一方、孔の体積が90%を越えると連続孔の数は増加するものの、強度的に弱くなるとともに製造が困難となる。実用的には、燃料浸透部6を構成する多孔質体は、孔径が0.5~100 $\mu$ mの範囲であることが好ましく、孔の体積は30~75%の範囲とすることが望ましい。

【0058】

【発明の実施の形態】以下、具体的ではあるが限定的ではない実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明する。

【0059】（実施例1）以下のような手法により、サンプル1-1のプロトン伝導性膜を作製した。

【0060】まず、プロトン伝導性ポリマーからなる膜として、厚さ190 $\mu$ mの市販のナフイオン膜（Naflion117@フィルム）を用意し、沸騰水中で1時間処理し、10%の硝酸に数時間浸漬した。さらに、純水で十分に洗浄した後、純水中で保存した。

【0061】一方、一般式（3）で表わされるモノマーの溶液として、3-アミノプロピトリエトキシシランの1.0%メタノール溶液を調製した。

【0062】前述のナフイオン膜を純水から取り出して、膜表面の水分をろ紙で十分に吸い取った後、モノマーの溶液中に室温で1分間浸漬し、次いで室温で乾燥した。乾燥後の膜を沸騰水中で1時間処理して加水分解を行なうことによって、サンプル1-1のプロトン伝導性膜を作製した。

【0063】サンプル1-2：浸漬時間を3分間に変更した以外は、前述のサンプル1-1と同様にして作製した。

【0064】サンプル1-3：浸漬時間を5分間に変更した以外は、前述のサンプル1-1と同様にして作製した。

【0065】サンプル1-4：浸漬時間を10分間に変更した以外は、前述のサンプル1-1と同様にして作



(7)

特開2002-110200

11

製した。

【0066】サンプル2： 3-アミノプロピルトリエトキシシランの1.0%メタノール溶液を、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの0.5%メタノール溶液に変更し、浸漬時間を2分間に変更した以外は、前述のサンプル1-1と同様に作製した。

【0067】サンプル3： 3-アミノプロピルトリエトキシシランを3-(m-アミノフェノキシ)プロピルトリメトキシシランに変更した以外は、前述のサンプル1-3と同様に作製した。

【0068】サンプル4： 3-アミノプロピルトリエトキシシランをm-アミノフェニルトリメトキシシランに変更した以外は、前述のサンプル1-3と同様に作製した。

【0069】サンプル5： 3-アミノプロピルトリエトキシシランをビス-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランに変更した以外は、前述のサンプル1-3と同様に作製した。

【0070】サンプル6： N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの0.5%メタノール溶液を、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミンの0.5%メタノール溶液に変更した以外は、サンプル2と同様に作製した。

【0071】サンプル7： 3-アミノプロピルトリエトキシシランを、3-(2,4-ジニトロフェニルアミノ)プロピルトリエトキシシランに変更した以外は、サンプル1-3と同様に作製した。

【0072】サンプル8： 3-アミノプロピルトリエトキシシランを、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランに変更した以外は、サンプル1-3と同様に作製した。

【0073】サンプル9： 3-アミノプロピルトリエトキシシランを、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾールに変更した以外は、サンプル1-3と同様に作製した。

【0074】サンプル10： 3-アミノプロピルトリエトキシシランを、2-(トリメトキシシリルエチル)ピリジンに変更した以外は、サンプル1-3と同様に作製した。

【0075】サンプル11： ナフィオン膜117をナフィオン1135膜に変更した以外は、前述のサンプル1-2と同様に作製した。

【0076】サンプル12： ナフィオン膜117をナフィオン1035膜に変更した以外は、前述のサンプル1-2と同様に作製した。

【0077】サンプル13： サンプル1-3と同様の手順に引き続いて、約10%の硫酸中に浸漬し、次いで水洗いして酸をドープして、サンプル13のプロトン伝導性膜を作製した。

12

【0078】サンプル14： 前記一般式(3)で表わされるモノマーとして3-アミノプロピルトリエトキシシランを、前記一般式(4)で表わされる金属アルコキシドとしてテトラエトキシシランを用意した。それぞれ0.5gを、メタノール99gに溶解して溶液を調製した。

【0079】前述のナフィオン膜を純水から取り出して、膜表面の水分をろ紙で十分に吸い取った後、モノマーと金属アルコキシドとを含有する溶液に室温で5分間浸漬し、室温で乾燥した。乾燥後の膜を、沸騰水中で1時間処理して加水分解を行なうことによって、サンプル1-14のプロトン伝導性膜を作製した。

【0080】サンプル15： 前記一般式(3)で表わされるモノマーとして3-アミノプロピルトリエトキシシランを、前記一般式(4)で表わされる金属アルコキシドとしてチタンnプロボキシドを用意した。それぞれ0.5gを、メタノール90gとアセトキシ酢酸エチル9gとの混合溶媒に溶解して、溶液を調製した。

【0081】前述のナフィオン膜を純水から取り出して、膜表面の水分をろ紙で十分に吸い取った後、モノマーと金属アルコキシドとを含有する溶液に室温で5分間浸漬し、室温で乾燥した。乾燥後の膜を、沸騰水中で1時間処理して加水分解を行なうことによって、サンプル1-15のプロトン伝導性膜を作製した。

【0082】(実施例2) 前述の実施例1において得られたプロトン伝導性膜について、メタノール透過性、および電気抵抗を測定した。

【0083】まず、直径30mmの円形セルを2つ用意して、一方のセルには10%のメタノール水溶液を収容し、他方のセルには純水を収容した。これら2つのセルでプロトン伝導性高分子膜を挟み込んで、室温で一定時間放置した。その後、純水を収容したセル側のメタノール濃度をガスクロマトグラフィーで測定して、メタノールの透過性を測定した。

【0084】サンプルの膜は、一定時間経過後に純水から取り出し、水を切ってメタノールの透過性を測定した。メタノールの透過性は、ナフィオンを1として相対的な値で下記表1に示す。

【0085】また、10cm<sup>2</sup>の面積を有する正方形のセルを二つ準備し、その一方の片側に白金電極を取り付けた。こうした2つのセルとの間にプロトン伝導性膜を挟み込んで、インピーダンスアナライザーで1KHzにおける値を測定して、膜の電気抵抗を得た。得られた結果を下記表1にまとめる。

【0086】さらに、単独のNafion117、1135および1035についても、上述と同様の手法によりメタノール透過性および電気抵抗を調べ、その結果を下記表1にまとめる。

【0087】

【表1】

(8)

特開2002-110200

13

14

表 1

| 膜                  | 相対的な<br>メタノール透過性 | 相対的な膜抵抗 |
|--------------------|------------------|---------|
| サンプル 1-1           | 0.68             | 1.6     |
| サンプル 1-2           | 0.49             | 3.0     |
| サンプル 1-3           | 0.18             | 4.1     |
| サンプル 1-4           | 0.02             | 16.5    |
| サンプル 2             | 0.2              | 2.3     |
| サンプル 3             | 0.41             | 1.8     |
| サンプル 4             | 0.35             | 2.0     |
| サンプル 5             | 0.45             | 1.9     |
| サンプル 6             | 0.14             | 3.0     |
| サンプル 7             | 0.21             | 1.5     |
| サンプル 8             | 0.25             | 2.6     |
| サンプル 9             | 0.23             | 2.0     |
| サンプル 10            | 0.38             | 1.9     |
| サンプル 11            | 0.16             | 2.2     |
| サンプル 12            | 0.15             | 2.4     |
| サンプル 13            | 0.35             | 3.5     |
| サンプル 14            | 0.31             | 3.0     |
| サンプル 15            | 0.29             | 2.5     |
| (比較例 1) ナフィオン 117  | 1                | 1.0     |
| (比較例 2) ナフィオン 135  | 1.23             | 0.75    |
| (比較例 3) ナフィオン 1035 | 1.22             | 0.85    |

【0088】表1に示されるように、特定の重合体または共重合体との複合体からなる本発明（サンプル1～15）のプロトン伝導性膜においては、膜の電気抵抗（インピーダンス）は、単独のナフィオンの場合の数倍程度の範囲で収まっている。このことから、本発明のプロトン伝導性膜は、プロトン伝導性をある程度維持しつつ、メタノールの透過性を大幅に低減できることが明らかとなった。

【0089】（実施例3）カソード電極（触媒層Pt：4mg/cm<sup>2</sup>、E-tec社製）、アノード電極（触媒層：Pt-Ru 4mg/cm<sup>2</sup>）に5%ナフィオン溶液を含浸させたものを準備した。

【0090】これら2枚の電極の間に、実施例1で作製したサンプル11の膜をプロトン伝導性高分子固体膜として挟み込んで、125℃で5分間で100kg/cm<sup>2</sup>で加熱圧着することにより、電極複合体を作製した。さらに、テフロン（登録商標）フィルムをシール材として用いて、燃料供給口が設けられたカーボン製セルと、空気導入口が設けられたカーボン製セルとの間に、この電極複合体を組み込んで燃料電池を作製した。

【0091】この燃料電池に対し、燃料として10Mメタノール水溶液を供給し、空気を流すとともに、セルの両面を40℃に加熱して10mA/cm<sup>2</sup>の電流をとり、電池性能の時間的安定性を観測した。その結果、数時間経過後でも、出力は安定していた。

【0092】（比較例4）カソード電極（触媒層Pt：4mg/cm<sup>2</sup>、E-tec社製）、アノード電極（触媒層：Pt-Ru 4mg/cm<sup>2</sup>）に5%ナフィオン溶液を含浸させたものを準備した。

【0093】これら2枚の電極の間に、ナフィオン117膜（デュボン社製）をプロトン伝導性高分子固体膜として挟み込んで、125℃で5分間で100kg/cm<sup>2</sup>で加熱圧着することにより、電極複合体を作製した。さらに、テフロンフィルムをシール材として用いて、燃料供給口が設けられたカーボン製セルと、空気導入口が設けられたカーボン製セルとの間に、この電極複合体を組み込んで燃料電池を作製した。

【0094】この燃料電池に対し、燃料として10Mメタノール水溶液を供給し、空気を流すとともに、セルの両面を40℃に加熱して10mA/cm<sup>2</sup>の電流をとり、電池性能の時間的安定性を観測した。その結果、数分のうちに、出力を得ることが不可能になった。

【0095】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、プロトン伝導性を維持しつつ、メタノールのクロスオーバーを抑制することを可能にする燃料電池の電極用プロトン伝導性膜が提供される。

【0096】また本発明によれば、安定した出力を供給できる燃料電池が提供される。

【0097】本発明を用いることにより、小型で性能が

(9)

特開2002-110200

15

16

高く、しかも安定した出力を供給可能な燃料電池を得ることが可能となり、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のメタノール燃料電池の一例の構成を表わす概略図。

【図2】本発明のメタノール燃料電池のスタック本体における単電池の構成を表わす概略図。

【符号の説明】

1…電解質板

2…アノード

3…カソード

\* 4…起電部

5…セパレーター

6…燃料浸透部

7…燃料気化部

8…酸化剤ガス供給溝

9…スタック本体

10…液体導入路

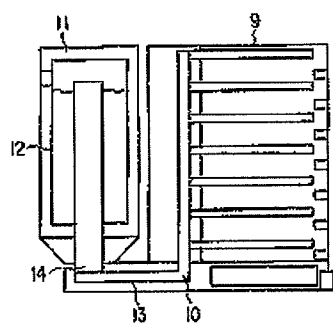
11…燃料タンク

12…液体燃料

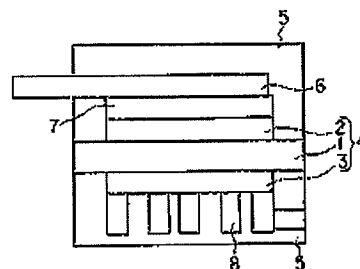
10 13…導入管

\* 14…ジャンクション

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA04 AA26 AG02 AG12 AH15  
BB12 BB13 BC01  
4J031 AA14 AA57 AB01 AC09 AD01  
AF23  
5H026 AA06 BB10 CX05 EE01 EE18  
EE19 HH05